


# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts TITK 34/PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/003466	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01.04.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 04.04.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK D01F1/10, D01F2/00, D06M11/42, D06M11/44, D06M11/46, D06M13/188, D06M15/263, A24D3/14, D21H27/08		
Anmelder THURINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND...		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 16 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags  18.09.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  04.07.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Koegler-Hoffmann, S  Tel. +49 89 2399-8611	



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT  
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003466

**Feld Nr. I Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
  - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
  - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile\*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

**Beschreibung, Seiten**

1, 2, 2a, 3-13 eingegangen am 29.01.2005 mit Schreiben vom 18.01.2005

**Ansprüche, Nr.**

1-13 eingegangen am 29.01.2005 mit Schreiben vom 18.01.2005

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

\* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT  
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003466

---

**Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

---

1. Feststellung
- |                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-17  |
|                                | Nein: Ansprüche     |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-17  |
|                                | Nein: Ansprüche     |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-17 |
|                                | Nein: Ansprüche:    |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

**siehe Beiblatt**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT  
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003466

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: DE 101 40 772 A

D2: WO 00/63470 A

D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0152, Nr. 02 (C-0834), 23. Mai 1991 (1991-05-23) & JP 03 054234 A (DAIWABOU KURIEITO KK; others: 02), 8. März 1991 (1991-03-08)

2. Der Anmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, einen cellulosischen Formkörper sowie ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit funktionaler Wirkung für den Einsatz in der Medizin, Hygiene und Bekleidung bereitzustellen, der eine bakterizide Wirkung zeigt.

Gemäß der Patentansprüche wird das Problem dadurch gelöst, dass der cellulosische Formkörper, der cellulosische Fasern oder Folien mit inkorporierten schwach vernetzten kationenaktiven Ionenaustauschern aufweist, mit bakteriziden Metallionen und/oder ionischen pharmazeutischen Wirkstoffen beladen ist.

3. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 10 und 12 ist im Hinblick auf jeder der im Internationalen Recherchenbericht oder in den Anmeldeunterlagen genannten Dokumente neu, da keines dieser Dokumente die Herstellung von cellulosischen Formkörpern unter Verwendung von schwachvernetzenden Kationen- austauschern beschreibt.

3.1 Dokument D1 beschreibt einen cellulosischen (Lyocell)-Formkörper mit adsorbierten Schwermetallen der in Form eines Ionenaustauschers oder Filtermaterial vorliegt und u.a.

als antibakterieller und/oder fungizider Formkörper verwendet wird (D1: Seite 2, Zeilen 3-5; Beispiel 4, Ansprüche 2, 9 und 16, 17)

Gemäß D1 wird dem Lyocell Formkörper zusätzlich Algenmaterial zugeführt (inkorporiert), was den zusätzlichen Vorteil hat, dass dadurch bis zu 50% mehr

Schwermetalle gebunden werden können (Seite 5, [Paragraph 0060]).

Kationenaustauscher gemäß der vorliegenden Anmeldung werden nicht verwendet.

3.2 Dokument D2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, die Ionenaustauscher inkorporiert haben. Als Ionenaustauscher werden Austauscher auf Polystyrol- oder Polyacrylatharzbasis genannt (Seite 3, Absatz 3).

Gemäß Beispiel 2 werden Schwermetallionen wie z.B. Kupfer gebunden. Im Gegensatz zur vorliegenden Anmeldung werden keine schwach vernetzten Ionenaustauscher eingesetzt.

3.3 Dokument D3 beschreibt eine cellulosische Zusammensetzung, welche einen inkorporierten Ionenaustauscher enthält und u.a. Metallionen, wie Kupfer bindet. Auch hier werden keine schwach vernetzten Ionenaustauscher verwendet.

4. Das Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen. Ausgehend von D1 besteht die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe in der Bereitstellung von cellulosischen Formkörpern, die eine verbesserte Adsorptions- fähigkeit für bakterizid wirkende Metallionen u./o. ionische pharmazeutische Wirkstoffe aufweisen und die zusätzlich ein Depot dieser Wirkstoffe in der Faser aufbauen und diese Wirkstoffe auch wieder abgeben werden können.

Wie durch die Vergleichsbeispiele in der vorliegenden Anmeldung gezeigt, wird durch den Einsatz von schwach vernetzten Kationenaustauschern die Adsorptionsfähigkeit und dadurch auch die Depotwirkung der Formkörper stark erhöht. Der Fachmann erhält aus D1 keinen Hinweis das Algenmaterial auszutauschen. Auch wird in D1 von der Verwendung synthetischer Ionenaustauscher abgeraten.

Auch in Kombination mit D2 oder D3 erhält der Fachmann keinen Hinweis schwach- vernetzte Austauscher einzusetzen.

So lehren diese Dokumente die Verwendung von stärker vernetzten herkömmlichen

Ionenaustauscher.

Die in Anspruch 1 bzw. 10 und 12 der vorliegenden Anmeldung für die o.g. Aufgabe vorgeschlagene Lösung beruht daher auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT).

Die Ansprüche 1-9, 11 und 13 sind von den o.g. Ansprüchen abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

Die gewerbliche Anwendbarkeit ist offensichtlich gegeben.

Unser Zeichen: TITK 34 PCT  
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststofforschung

- 5 Cellulosische Formkörper mit funktionaler Wirkung sowie Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft einen cellulosischen Formkörper sowie ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern nach dem Trocken-  
10 Nassextrusionsverfahren mit verbesserten und erweiterten funktionalen Wirkungen insbesondere für den Einsatz in der Medizin, Hygiene, Bekleidung, der Papierherstellung und der Verpackungsindustrie.

Die funktionale Wirkung bezieht sich dabei auf eine gleichmäßige und feindosierbare  
15 bakterizide Wirkung, insbesondere bei Wundauflagen, Sport- und Freizeitbekleidung, Krankenhaustextilien, Filter- und Verpackungspapieren.

#### Stand der Technik

Es ist bekannt, dass Schwermetallionen wie z. B. Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Zink-  
20 und Zirkoniumionen auf Mikroorganismen wie Bakterien, Viren, Pilze und Sporen abtötend oder wachstumshemmend wirken (Thurman et. al., CRC Crit. Rev. In Environ. Contr. 18 (4), S. 295-315 (1989)). Für eine bakterizide Wirkung sind die Silberionen von besonderem Interesse. Der entscheidende Vorteil von Silberionen gegenüber anderen bakterizid wirkenden Metallionen, wie z. B.  $\text{Hg}^{2+}$ , ist die weitestgehende  
25 Unempfindlichkeit des menschlichen Metabolismus gegenüber Silber. Die bakterizid wirkende Konzentration wird bei Silber mit 0,01 – 1 mg/l angegeben (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry (5. Aufl.), VCH 1993, Volume A 24, S. 160).

Diese Wirkung der Silberionen wird seit langem in den unterschiedlichsten  
30 Anwendungen genutzt. Bei der Herstellung von textilen Fasern wird Silber z. B. galvanisch auf der Oberfläche von Polyamidseide abgelagert. Die Verarbeitung von galvanisch versilberter Polyamidseide auf Strick- und Wirkmaschinen ist problematisch, da sich an den Fadenleitorganen teilweise die Silberschicht von der Polyamidseide ablagert und damit zu häufigen Maschinenstillständen führt. Eine weitere bekannte  
35 Möglichkeit ist das Einbringen von metallischem Silber, Silber-Zeolith oder Silberglaskeramik in die Fasermatrix von schmelzegesponnenen Fasern wie

Polypropylenfasern, Polyesterfasern und Polyamidfasern (Taschenbuch für die Textil-Industrie 2003, Schiele & Schön Berlin, S. 124 ff).

5 Auch für Acrylfasern wurde der Einsatz von Silber-Zeolith und Silberglaskeramik vorgeschlagen. Auch cellulosische Fasern mit bakteriostatischen oder bakteriziden Eigenschaften sind am Markt. Durch Inkorporieren von Triclosan (2,4,4-Trichloro(II)-hydroxyphenyläther) in cellulosische Fasern erhält man eine permanent bakteriostatische Faser (ITB International Textile Bulletin 3/2002). Diese Substanz ist wirksam gegen Bakterien, die üblicherweise auf der Haut vorkommen, einschließlich  
10 krankheitserregender Staphylococcus-Arten.

In der DE 10 140 772 wird ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit inkorporierten Algen beschrieben. Die Formkörper sind in der Lage, aus schwermetallhaltigen Medien Metalle zu adsorbieren. Die schwermetallbeladenen  
15 Formkörper können als antibakterielles und/oder fungizides Material verwendet werden. Der Gehalt dieser cellulosischen Formkörper an adsorbierten Schwermetallen ist mindestens mit etwa 70 mg/kg, bezogen auf das Gesamtgewicht des cellulosischen Formkörpers, angegeben.

20 Es wird weiter ausgeführt, dass durch Tauchen einer Faser mit einem Braunalgeengehalt bezogen auf das Gewicht der Faser von 11,39 Masse-% in eine 0,05 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ein Silbergehalt von 1855 mg/kg Faser erreicht wurde. Da Algen Naturprodukte sind, schwanken die relativ begrenzten Bindungskapazitäten für Schwermetalle. Bei der Bindung von Schwermetallen an Algen spielen unterschiedliche Bindungsmechanismen  
25 wie Ionentausch, Komplexierung und andere nicht bekannte Reaktionen eine Rolle. Die Bindung der Schwermetalle an den Algen ist deshalb unspezifisch. Ein weiterer Nachteil dieser Faser ist, dass diese nur Kationen für eine bakterizide Wirkung nutzen können und keine bakteriziden Anionen wie z. B. Benzoesäure und Sorbinsäure.

### 30 Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen cellulosischen Formkörper sowie ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit funktionaler Wirkung insbesondere für den Einsatz in der Medizin, Hygiene und Bekleidung bereitzustellen,  
35 der eine bakterizide Wirkung zeigt und diese insbesondere mit den Vorteilen eines atmungsaktiven Kleidungsstückes verbindet. Eine weitere Aufgabe besteht darin, die



Die WO 00/63470 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit hohem Adsorptionsvermögen, wobei den nach dem Lyocell-Verfahren hergestellten Formkörpern handelsübliche Ionenaustauscher in einer Korngröße von  $\geq 25\mu\text{m}$  zugesetzt werden. Weiterhin wird die Adsorption von Schwermetallionen, nämlich Kupfer und Blei, mit einer Kapazität von 0,01 mmol/g unter Verwendung von Styrol-Divenylbenzol-Copolymer-Anionenaustauschern offenbart.

10

Patent Abstracts of Japan Band 0152, Nr. 01 (C-0834) der JP 3 054234 offenbart die Herstellung einer Cellulose-Zusammensetzung mit einer Ionenaustauscherfunktion, geeignet als Metallionenbinder mittels Mischen einer spezifischen regenerierten Cellulose und einem anionischen Polymer und Verfestigen des Gemisches.

Wirkstoffe in einem textilen Depot vorzuhalten und für eine ausreichende Abgabe dieser Stoffe aus dem Depot über die Zeit zu sorgen. Die abzugebende Wirkstoffkonzentration soll regelbar sein. Des weiteren sollen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper, insbesondere Fasern und Folien, so geschaffen werden, dass  
5 sie aufgrund ihres hohen Adsorptionsvermögens an Wirkstoffen zur Herstellung als Wundauflagen, Pflaster, Hygieneartikel, Textilien, Spezialpapiere und als Verpackungsmaterial geeignet sind. Schließlich sollen Verbundstoffe aus Mischungen mit anderen Faserstoffen herstellbar sein.

10 Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, indem man cellulosische Formkörper, die nach dem Trocken-Nassextrusionsverfahren ersponnen wurden und inkorporierte schwach vernetzte  
15 Kationenaktive Ionentauscher enthalten, mit Wirkstoffen belädt. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Bindungskapazität für die genannten Wirkstoffe entscheidend vom Vernetzungsgrad der Ionentauscher abhängt. So kann die Bindungskapazität für kationenaktive Wirkstoffe, wie z. B. Silber, um mehr als das Doppelte erhöht werden, wenn man Polyacrylate einsetzt, die mit einem multifunktionellen Vernetzer schwach  
20 vernetzt wurden.

Schwach vernetzte Ionentauscher im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Ionenaustauscher die mit einem verringerten Anteil an Vernetzern versehen sind. Herkömmliche Ionenaustauscherharze weisen einen Vernetzeranteil von 4 bis 12  
25 Gew%, bezogen auf die Masse des Austauscherharzes, auf. Schwach vernetzte Ionenaustauscher im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen einen Vernetzeranteil von 0,1 bis 2,0 Gew%, bevorzugt 0,3 bis 1,5 Gew%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,2 Gew% auf.

30 Schwach vernetzte Ionenaustauscherharze zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie in wässrigen Lösungen sehr stark quellen. Übliche Ionenaustauscherharze mit den oben genannten Vernetzeranteilen weisen nur geringe Quellungsgrade auf.

Die mit inkorporierten schwach vernetzten Kationentauschern hergestellten Fasern  
35 übertreffen mit ihrer Bindungskapazität für Silberionen die der Braunalgen nach der DE

10 140 772 um bis zum 28-fachen. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, Fasern oder Folien herzustellen, die z. B. mit kationenaktiven bakteriziden Wirkstoffen wie mit Silberionen hoch beladen werden können. Eine Faser mit 15 Masse-% inkorporiertem schwach vernetzten Kationenaustauscher kann mit ca. 80 g Silber beladen werden.

5 Silberbeladungen der Faser mit  $> 100$  g Ag/kg Faser ist möglich bei entsprechender Erhöhung des Masseanteils des inkorporierten schwach vernetzten Kationenaustauschers.

10 Diese Fasern können dann durch Abmischen mit anderen Fasern, wie z. B. Baumwolle oder synthetischen Fasern auf gewünschte Silbergehalte im herzustellenden Garn gebracht werden. Diese Verfahrensweise lässt eine sehr wirtschaftliche Herstellung von bakterizid wirkenden Garnen zu.

15 Die Inkorporation von Ionenaustauschern führt jedoch mit zunehmendem Anteil in der Faser zu einem nachteiligen Einfluß auf die textil-physikalischen Parameter wie Festigkeit, Dehnung und Schlingenfestigkeit. Insbesondere Festigkeit und Schlingenfestigkeit werden mit zunehmendem Anteil an inkorporiertem Ionenaustauscher in der Faser reduziert.

20 Es ist daher auch von wirtschaftlichem Interesse, mit Silber beladene Fasern zu erzeugen, die in ihren textil-physikalischen Eigenschaften, wie Festigkeit und Schlingenfestigkeit, den Eigenschaften nahe kommen, wie sie Fasern aufweisen, die keine inkorporierten Ionenaustauscher enthalten.

25 Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich Fasern bereitzustellen, die hinsichtlich des Silbergehaltes pro Faser einen ausreichenden Gehalt aufweisen, um eine ausreichende bakterizide Wirkung zu zeigen, jedoch keine Nachteile hinsichtlich der textil-physikalischen Parameter zeigen. Erfindungsgemäß kann mit 0,5 bis 1,5 Masse-%, bezogen auf die Cellulosemasse der Faser, an inkorporiertem schwach vernetzten

30 Kationenaustauscher 5000 bis 10.000 mg Ag/kg Faser an die Faser gebunden werden. Derartige Fasern zeigen eine völlig ausreichende bakterizide Wirkung in den bisher bekannten Einsatzgebieten und sind in ihren textil-physikalischen Werten unmodifizierten Fasern ebenbürtig. Die Verarbeitung dieser Fasern und daraus hergestellter Garne ist auf allen Textilmaschinen möglich.

Setzt man anstelle der schwach vernetzten Kationentauscher Ionentauscher auf der Basis von an Acrylsäure-Divinylbenzol-Copolymer gebundenen Carboxylgruppen oder der an Styrol-Divinylbenzol-Copolymer gebundenen chelatbildende Iminodiessigsäure wie in der DE 19 917 614 beschrieben ein, kommt  
5 man zu Fasern, die in Bezug auf ihre bakterizide Wirkung vergleichbar sind. Die Aufnahmekapazität für Silberionen beträgt jedoch weniger als 50% der vorgenannten schwach vernetzten Kationentauscher.

Ein Maß für die zu erwartende bakterizide Wirkung der Fasern oder Garne ist die  
10 Gleichgewichtskonzentration der Wirkstoffe in wässrigen Lösungen wie z. B. der Silberionen.

Dazu werden mit Silberionen beladene Fasern oder Garne in destilliertes Wasser mit einer Temperatur von 20°C gelegt und die Gleichgewichtskonzentration der Silberionen  
15 nach 24 h gemessen. In der Tabelle 1 sind die Gleichgewichtskonzentrationen an Silberionen und die Beladung der Fasern mit Silber bei Einsatz von schwach vernetzten Kationentauschern und bekannten mit Divinylbenzol vernetzten Ionentauschern dargestellt. Man erkennt, dass die Gleichgewichtskonzentration an Silberionen über der für eine bakterizide Wirkung notwendigen Konzentration von 0,01 – 1 mg/l liegt. Die  
20 Gleichgewichtskonzentration kann durch Abmischen mit anderen Faserstoffen auf die jeweils erforderliche Konzentration eingestellt werden.

Tabelle 1:

Anteil Ionentauscher 7 Masse-%	Ag-Gehalt der Faser [g/kg]	Gleichgewichts-konzentration [mg/l Ag <sup>+</sup> ]
Ionentauscher mit -COOH-Gruppen	13,5	2,9
Ionentauscher mit chelatbildenden Gruppen	17,5	3,6
Schwach vernetzte Kationentauscher (erfindungsgemäß)	36,5	2,7

25

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wird bei den erfindungsgemäßen Fasern die für den antimikrobiellen Effekt notwendige Gleichgewichtskonzentration erhalten, bei gleichzeitigem höheren Ag-Gehalt der Faser. Die Vorteile hieraus liegen auf der Hand.

In der Anwendung der Fasern werden die freien Ag-Ionen beständig ausgetragen, wobei die Gleichgewichtskonzentration über die Zeit durch das in der Faser deponierte Ag aufrechterhalten wird. Durch die erhöhte Depotwirkung der erfindungsgemäßen Fasern kann somit die Gleichgewichtskonzentration über einen erhöhten Zeitraum  
5 aufrechterhalten werden.

Inkorporiert man in die Faser einen schwach vernetzten Kationentauscher und einen stark basischen Anionenaustauscher auf der Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Trialkylammonium-Gruppen in Chlorid-Form, dann kann man die Fasern mit  
10 kationenaktiven und anionenaktiven bakterizid wirkenden Ionen beladen, wie z. B. mit Silberionen und Benzoesäure oder Sorbinsäure.

Damit ist es möglich, neben dem Einsatz von Silberionen die anionenaktiven Wirkstoffe  
15 wie z. B. Benzoesäure und Sorbinsäure einzusetzen. Deren toxikologische Unbedenklichkeit ist in vielen Arbeiten nachgewiesen und deshalb sind sie für den direkten Einsatz in Lebensmitteln zugelassen (Wallhäußer, Sterilisation, Desinfektion, Konservierung (4. Aufl.), Thieme 1988, S. 396). Die Verarbeitung derart ausgerüsteter Fasern in der Papierherstellung oder hergestellter Folien führt zu antimikrobiell aktiven  
20 Verpackungen für Lebensmittel.

Auch die medizinische Anwendung dieser mit kationenaktiven Wirkstoffen funktionalisierten Fasern sind möglich. So können diese Fasern Wirkstoffe, wie z. B. Nikotin binden. Die Fasern können in Form von Pflastern verarbeitet werden und als  
25 transdermale, therapeutische Systeme Anwendung finden.

Die Beladung der funktionalisierten Fasern kann zweckmäßigerweise durch Tauchen in einer Lösung mit den entsprechenden Ionen geschehen. Das Tauchen kann dabei sowohl im Batchbetrieb als auch kontinuierlich erfolgen. Beim kontinuierlichen Tauchen  
30 wird vorzugsweise die geschnittene Faser in einem separaten Bad bei der Nachbehandlung beladen.

Zur weiteren Verdeutlichung der Erfindung und ihrer wesentlichen Eigenschaften dienen die folgenden Beispiele:

35

### Beispiel 1

Einer 12 Masse-%igen Cellusolösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat wird ein pulverförmiger schwach vernetzter Kationentauscher auf der Basis eines vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure und Natriumacrylat mit einer Korngröße  $< 10 \mu\text{m}$  in einem Gewichtsanteil von 15 Masse-%, bezogen auf einen Celluloseanteil, zugesetzt. Diese Spinnlösung wird in einem Knetzer homogenisiert und bei einer Temperatur von ca.  $90^\circ\text{C}$  durch eine Spinnöse mit 480 Löchern und einem Düsenlochdurchmesser von  $80 \mu\text{m}$  gesponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei  $30 \text{ m/min}$ . Der multifile Faden wird durch mehrere Waschbäder geführt zur Auswaschung des N-Methylmorpholin-N-Oxides. Die Fasern werden abgeschleudert und mit 10 Liter einer  $0,1 \text{ M}$  Silbernitratlösung pro kg Fasermaterial beladen. Nach der Beladung werden die Fasern geschleudert und von anhaftendem Silbernitrat freigeswaschen. Anschließend werden die Fasern bei ca.  $80^\circ\text{C}$  getrocknet.

Tabelle 2:

Feinheit	dtex	0,7
Feinheitsbezogene Reißkraft trocken	cN/tex	22,5
Dehnung trocken	%	14,8
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	7,5
Silbergehalt	g/kg Faser	80

Tabelle 2 zeigt die Faserparameter und den Silbergehalt der Faser. Eine so hoch beladene Faser hat den Vorteil, dass durch Verschneiden der Faser mit anderen textilen Fasern wie z. B. Baumwolle sehr wirtschaftlich silberhaltige Garne hergestellt werden können. Bei einem Gehalt von ca.  $5000 \text{ mg Ag/kg}$  Garn kann die Silberfaser um das 16-fache verschnitten werden.

Auf diese Weise hergestellte Garne lassen sich auf Strick- und Wirkmaschinen im Gegensatz zu galvanisierten Polyamidfäden sehr gut verarbeiten.

### Beispiel 2

Fasern werden nach Beispiel 1 ersponnen mit einem Titer von  $0,17 \text{ tex}$  und einem Gehalt an schwach vernetztem Kationentauscher von 6 Masse-%, bezogen auf den

Celluloseanteil. Diese Fasern werden nach Beispiel 1 mit Silberionen beladen. Die Faserparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

### Beispiel 3

- 5 Fasern werden nach Beispiel 1 hergestellt mit einem Titer von 0,5 tex und einem Gehalt an schwach vernetztem Kationentauscher von 0,5 Masse-%, bezogen auf den Celluloseanteil. Die Beladung mit Silberionen wird analog Beispiel 1 vorgenommen. Die Faserparameter sind der Tabelle 3 zu entnehmen. In die Tabelle 3 wurde eine Faser ohne schwach vernetzten Kationentauscher zum Vergleich aufgenommen.

10 Tabelle 3:

		Beispiel 2	Beispiel 3	Faser ohne schwach vernetzten Kationentauscher
Feinheit	dtex	0,17	0,5	0,5
Feinheitsbezogene Reißkraft trocken	cN/tex	35,8	37,6	38,1
Dehnung trocken	%	13,0	11,4	11,8
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	8,2	9,1	9,5
Silbergehalt	g/kg Faser	36,6	4,6	-

Aus den Beispielen 1 – 3 ist zu entnehmen, dass der Silbergehalt auf der Faser mit dem Gehalt des schwach vernetzten Kationentauschers in weiten Grenzen einstellbar ist. Selbst mit 0,5 Masse-% kann noch ein hoher Silbergehalt erreicht werden. Der Einfluss von 0,5 Masse-% des schwach vernetzten Kationentauschers auf die textilen Faserparameter ist unwesentlich.

### Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

- 20 Einer Cellulosemischung in 60%-igem wässrigen N-Methylmorpholin-N-Oxid wird eine wässrige Suspension eines schwachsauren makroporösen Kationentauschers auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit chelatbildenden Iminodiessigsäure-Gruppen in einer solchen Konzentration zugegeben, dass die ersponnenen Fasern einen Gehalt von 6 Masse-% bezogen auf den Celluloseanteil enthalten. Die Fasern werden nach dem Ausspinnen gewaschen und wie im Beispiel 1 beschrieben mit Silberionen beladen. Tabelle 4 enthält die Faserparameter.

Tabelle 4:

		Beispiel 4	Beispiel 5
Feinheit	dtex	0,5	0,5
Feinheitsbezogene Reißkraft trocken	cN/tex	31,2	30,9
Dehnung trocken	%	14,2	13,5
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	9,1	8,5
Silbergehalt	g/kg Faser	17,5	13,6

#### Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

- 5 Arbeitet man analog Beispiel 4 und gibt der Maische 6 Masse-% eines schwachsauren makroporösen Kationentauschers auf der Basis von vernetztem Polyacrylat in der Natrium-Form zu, so dass in der ersponnenen Faser 6 Masse-% Ionentauscher bezogen auf den Celluloseanteil enthalten sind, wäscht diese Faser und belädt sie mit Silberionen wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man eine Faser mit 13,6 g Ag/kg Faser. Am
- 10 Beispiel 5 wird überraschend deutlich, dass der Ionentauscher auf Polyacrylatbasis weniger als die Hälfte an Silberionen aufnimmt als der schwach vernetzte Kationentauscher auf Polyacrylatbasis. Die Steigerung der Bindungskapazität um mehr als 100% bringt deutliche technologische und wirtschaftliche Vorteile dadurch, dass mit
- 15 geringen Mengen schwach vernetzten Kationentauschern in der Faser die textilphysikalischen Parameter kaum beeinflusst werden, andererseits durch die hohe Aufnahme an Silberionen durch das Verschneiden mit anderen Fasern sehr wirtschaftlich gearbeitet werden kann.

#### Beispiel 6

- 20 Fasern mit schwach vernetzten Kationentauschern sowie herkömmlichen Ionenaustauschern nach dem Stande der Technik, hergestellt nach den Beispielen 1 bis 5 wurden mit Silber-, Kupfer (II)- und Zinkionen beladen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

- 25 Tabelle 5:

Faser inkorporiert mit		Metallgehalt g/kg Faser		
		Kupfer	Silber	Silber/Zink
20	Masse-% Ionentauscher nach	23,7	57,1	23,9 / 27,5



Beispiel 4 (Vergeleichsbeispiel)			
20 Masse-% Ionentauscher nach Beispiel 5 (Vergeleichsbeispiel)	11,5	41,7	36,4 / 24,5
15 Masse-% schwach vernetzte Kationentauscher wie in Beispielen 1 bis 3	25,5	85,8	59,5/30,5 -

Fasern beladen mit Kupferionen, Silberionen oder mit einer Kombination aus Silber- und Zinkionen können als bakterizide Fasern eingesetzt werden.

5

#### Beispiel 7

Einer 11 Masse-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat wird eine Suspension eines schwach vernetzten Kationentauschers auf der Basis eines vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure und Natriumacrylat und eines stark basischen Anionentauschers auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Trialkylammonium-Gruppen in Chlorid-Form in 85%-igem N-Methylmorpholin-N-Oxid in einer solchen Konzentration zugegeben, dass die Spinnlösung 11 Masse-% Cellulose und bezogen auf den Celluloseanteil 8 Masse-% des schwach vernetzten Kationentauschers und 8 Masse-% des Anionentauschers enthält. Nach dem Homogenisieren wird die Spinnlösung nach Beispiel 1 mit einem Titer von 0,5 tex versponnen. Die Fasern haben eine Festigkeit von 26,3 cN/tex, eine Dehnung von 12,1% und eine feinheitsbezogene Schlingenreißkraft von 8,6 cN/tex.

Die Silberbeladung liegt bei 52,4 g Silber/kg Faser und die Beladung mit Benzoat bei 16,6 g Benzoat/kg Faser. Diese Fasern besitzen eine sehr starke bakterizide Wirkung. Das Beispiel zeigt die Eignung der erfindungsgemäßen Fasern zur kombinierten Anwendung mit Anionenaustauschern und Kationenaustauschern beladenen Fasern nach dem Stande der Technik.

25

#### Beispiel 8

Erfindungsgemäße Ionentauscherfasern oder -folien mit inkorporierten Kationentauschern hergestellt nach Beispiel 2 werden mit Nikotin beladen. Die beladenen Fasern oder Folien werden gewaschen und getrocknet. Diese Fasern oder Folien können zu textilen Depots verarbeitet werden und als transdermale, therapeutische Systeme zur Anwendung kommen.

### Beispiel 9

Fasern, nach Beispiel 1 hergestellt, wurden auf ihre bakterizide Wirkung in Anlehnung an die European Pharmacopoeia (EP 2002), Chapter 2.6.12, Bioburden determination geprüft.

Geprüft wurden Papiere, die Fasern nach Beispiel 1 enthalten, in einer Menge, dass eine Abstufung der Silbergehalte im Papier vorlagen von 190 mg Ag/kg, 760 mg Ag/kg und 3800 mg Ag/kg Papier. Die Prüfung wurde an folgenden Mikroorganismen vorgenommen (Tabellen 6 – 9):

Pseudomonas aeruginosa	ATCC 9027
Staphylococcus aureus	ATCC 6538
Bacillus subtilis spores	ATCC 6633
Fusarium solani spores	ATCC 36031.

Tabelle 6 - Pseudomonas aeruginosa

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	$6.9 \times 10^4$	$7.8 \times 10^4$	$5.9 \times 10^5$	$4.5 \times 10^4$
190 mg Ag/kg	$8.9 \times 10^4$	$4.5 \times 10^3$	77	<10
760 mg Ag/kg	$7.7 \times 10^4$	$1.3 \times 10^3$	<10	<10
3800 mg Ag/kg	$8.7 \times 10^4$	$3.3 \times 10^2$	<10	<10

Tabelle 7 - Staphylococcus aureus

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	$1.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$1.4 \times 10^5$	$9.6 \times 10^4$
190 mg Ag/kg	$1.3 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	$4.6 \times 10^3$	36
760 mg Ag/kg	$1.4 \times 10^5$	$8.8 \times 10^4$	$4.8 \times 10^3$	<10
3800 mg Ag/kg	$1.2 \times 10^5$	$4.9 \times 10^4$	$1.1 \times 10^3$	<10

Tabelle 8 - Fusarium solani spores

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	$1.6 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$	$1.6 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$
190 mg Ag/kg	$1.6 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$1.0 \times 10^4$	<10
760 mg Ag/kg	$1.2 \times 10^5$	$7.8 \times 10^4$	$7.3 \times 10^3$	<10
3800 mg Ag/kg	$1.6 \times 10^5$	$8.8 \times 10^4$	$1.4 \times 10^3$	<10

Tabelle 9 - Bacillus subtilis spores

Silbergehalt	Keimzahlen nach Inkubationszeit			
	0 min.	1 Tag	3 Tage	7 Tage
Vergleichsprobe	$1.3 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$
190 mg Ag/kg	$1.1 \times 10^5$	$9.5 \times 10^4$	$9.7 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$
760 mg Ag/kg	$1.2 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	$8.4 \times 10^4$	$1.7 \times 10^4$
3800 mg Ag/kg	$1.3 \times 10^5$	$8.8 \times 10^4$	$7.7 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$

Alle Messergebnisse der Keimzahlen der Tabellen 6 bis 9 sind mit einem Messfehler von 10% behaftet.

5

Die Vergleichsprobe war ein Papier ohne silberhaltige Fasern. Für alle Testkeime konnten Abhängigkeiten der mikrobioziden Wirkung im Hinblick auf Einwirkungsdauer und Konzentration der Silberbeladung nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß zeigten die Bacillus subtilis spores die größte Resistenz. Aber auch bei diesen konnte eine Absenkung der Keime erzielt werden.

10

#### Beispiel 10

Fasern, hergestellt nach Beispiel 1, wurden mit Baumwolle zu Strumpfgarn mit einem Titer Nm 68/1 und einem Silbergehalt von 1300 mg Ag/kg Garn versponnen. Aus diesem Garn wurde ein Strickschlauch gefertigt und auf bakterizide Wirkung geprüft (Probe 31444083). Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an SN195924. Der Testorganismus war Lactobacillus brevis DSM 20054. Als Kontrollprobe wurde ein nicht antimikrobiell ausgerüstetes Baumwollgewebe eingesetzt (Tabelle 10). Es wurden jeweils 5 Messungen anhand des gleichen Probenmaterials sowie der Kontrollprobe durchgeführt.

20

Tabelle 10 - Ergebnisse der Prüfung der antibakteriellen Wirkung im Keimträgerversuch am Prüfkeim Lactobacillus brevis.

Probenbezeichnung	lg KBE nach x Stunden Kontaktzeit					AE-Werte		Bewertung
	0	0-Mittelwert	2	6	24	AE6	AE24	
Kontrolle 1	7,0	6,9	7,3	8,0	9,3	-1,1	-2,4	
Kontrolle 2	6,8		7,2	8,0	9,3	-1,1	-2,4	
Kontrolle 3	7,0		7,3	8,0	9,3	-1,1	-2,4	
Kontrolle 4	7,0		7,0	8,0	9,4	-1,1	-2,5	
Kontrolle 5	6,7		6,9	8,1	9,2	-1,2	-2,3	
3144408.1	6,9	6,9	6,2	3,0	4,2	3,9	2,7	+
3144408.2	6,9		6,4	3,5	6,1	3,4	0,8	+
3144408.3	6,9		6,2	4,5	4,0	2,9	2,9	+

3144408.4	7,0		6,2	3,0	6,2	3,0	0,7	+
3144408.5	7,0		6,1	3,5	6,2	3,4	0,7	+

KBE = Zahl der koloniebildenden Einheiten des Testbakteriums

AE = antimikrobieller Effekt

5 Bewertungskriterien:

Der 24-Stunden-Wert der Wachstumskontrolle (Kontroll-, bzw. Standardgewebe) muss mindestens um zwei Zehnerpotenzen über dem Anfangswert liegen ( $AE < -2$ ).

Eine antimikrobielle Wirkung ist dann gegeben, wenn ein KBE-Wert höchstens 0,5 dekadische Logarithmen über dem Mittelwert der KBE-Werte zur Nullkontaktzeit liegt, d.

10 h.  $AE_{5,24} > -0,5$  ist.

Die Wirkung einer antimikrobiellen Ausrüstung ist gegeben, wenn für den Testkeim wenigstens 4 von 5 KBE-Einzelwerte jeder Kontaktzeit antimikrobielle Wirkung zeigen.

Diese Anforderungen erfüllt nach den Testergebnissen die Probe Nr.: 3144408:

15 Strickschlauch.

Unser Zeichen: TITK 34/PCT  
Anmelder: Thüringisches Institut für Textil- und ...  
17.01.2005

### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit funktionaler Wirkung nach dem Trocken-Naß Extrusionsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man cellulosische Fasern oder Folien umfassend wenigstens einen inkorporierten, schwach vernetzten kationenaktiven Ionenaustauscher mit bakterizid wirkenden Metallionen und/oder ionischen pharmazeutischen Wirkstoffen derart belädt, daß sich ein Depot dieser Wirkstoffe in der Faser aufbaut und das dieses bei der Anwendung dieser Fasern und Folien in wäßrigen Lösungen, die Wirkstoffe über die Zeit in Höhe der jeweiligen Gewichtskonzentration wieder abgibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der schwach vernetzte kationenaktive Ionenaustauscher ein Polyacrylat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallionen Silberionen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallionen weitere bakterizid wirkende Metallionen verwendet werden, insbesondere Kupfer-, Quecksilber-, Zirkon- oder Zinkionen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ionischen pharmazeutischen Wirkstoffe anionenaktive Wirkstoffe anionenaktive Wirkstoffe sind, insbesondere Benzoesäure oder Sorbinsäure.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffkonzentration im Bereich von 0,005 bis > 100g Wirkstoff/kg Formkörper liegt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Wirkstoff beladenen Fasern mit textilen Fasern abmischt und zu Flächengebilden verarbeitet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die textilen Fasern ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Baumwolle, Wolle, Polyesterfasern, Polyamidfasern, Polyacrylfasern, Polypropylenfasern und cellulosische Regeneratfasern.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die cellulosischen Formkörper weiterhin Kationen aktive und/oder Anionen aktive Ionenaustauscher enthalten.
10. Cellulosischer Formkörper mit funktionaler Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß schwach vernetzte kationenaktive Ionenaustauscher inkorporiert sind, wobei der Ionenaustauscher mit bakterizid wirkenden Metallionen und/oder ionischen pharmazeutischen Wirkstoffen beladen ist, und weiterhin daß der Formkörper die Metallionen und/oder Wirkstoffe in wäßrigen Lösungen über die Zeit in Höhe der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration abgibt.
11. Cellulosischer Formkörper, nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen wenigstens teilweise Silberionen sind.
12. Flächegebilde enthaltend wenigstens einen Anteil an cellulosischen Formkörpern nach einem der Ansprüche 10 bis 11.
13. Flächegebilde nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe ein Papier, eine Wursthülle oder eine Vliesauflage ist.